

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11092175 A**(43) Date of publication of application: **06.04.99**

(51) Int. Cl. **C03C 17/02**  
**B05D 7/00**  
**B05D 7/24**

(21) Application number: **09246376**(22) Date of filing: **11.09.97**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **NAKAGAWA TORU**  
**SOGA SANEMORI****(54) WATER-REPELLENT GLASS COATING FILM AND ITS PRODUCTION****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a uniform coating film on a substrate even at a high dipping rate by incorporating silicon dioxide-base fine particles of a specified diameter or below surface-coated with org. molecules each having a fluorocarbon chain into a silicon dioxide-base glass coating film.

**SOLUTION:** A methoxysilane or ethoxysilane compd. having a fluorocarbon chain is fixed on the surfaces of fine particles of  $\leq 100$  nm diameter in a solvent contg. the compd., water and an acidic catalyst in a dissolved

state, the solvent, water and acidic catalyst are removed by evaporation and the fine particles are fired. The fired particles are dispersed in a solvent contg. a methoxysilane or ethoxysilane compd. as a precursor of silicon dioxide-base glass, water and an acidic catalyst in a dissolved state to prepare a coating liq. The surface of a substrate is coated with the coating liq. and the substrate is dried and fired to form the objective water-repellent glass coating film. Even a large substrate can be coated in a short time and the coating film is almost independent of an environmental change.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92175

(43)公開日 平成11年(1999) 4月 6 日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 3 C 17/02  
B 0 5 D 7/00  
7/24 3 0 1

F I  
C 0 3 C 17/02 B  
B 0 5 D 7/00 E  
7/24 3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-246376

(22)出願日 平成9年(1997) 9月11日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 中川 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 曾我 眞守

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

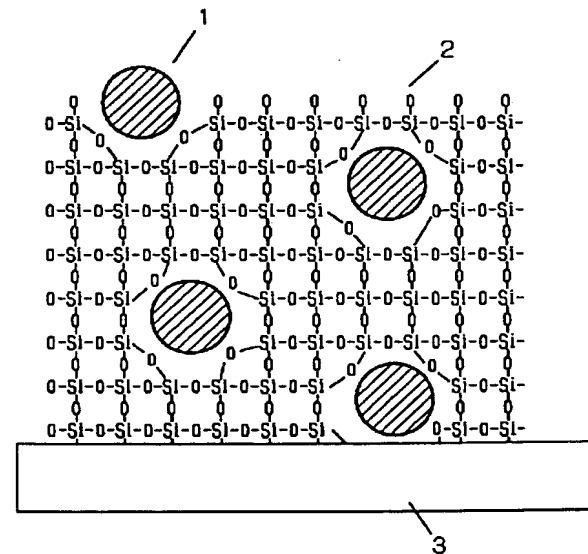
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 撥水性ガラスコート膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の撥水性ガラスコート用コート液は基材との濡れ性が悪いため、基材に塗布するのに時間がかかり過ぎる。

【解決手段】 コート液にフルオロアルコールまたはフッ素系界面活性剤を添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化珪素を主成分とするガラスコート膜内に直径が100nm以下の酸化珪素を主成分とする微粒子を含有し、かつ、前記微粒子表面をフッ化炭素鎖を有する有機分子で被覆したことを特徴とする撥水性ガラスコート膜。

【請求項2】直径が100nm以下の酸化珪素を主成分とする微粒子、フッ化炭素鎖を有するメトキシシランまたはエトキシシラン化合物、水、及び酸性触媒を溶解した溶剤中で前記微粒子表面に前記フッ化炭素鎖を有する化合物を固定する行程と、前記溶剤、水及び前記酸性触媒を蒸発除去する行程と、前記微粒子を焼成する工程と、酸化珪素を主成分とするガラスの前駆体であるメトキシシラン化合物またはエトキシシラン化合物、水、及び酸性触媒を溶解した溶剤中に前記微粒子を分散してコート液を作製する工程と、前記コート液を基材表面に塗布する工程と、前記基材を乾燥後焼成する工程を有することを特徴とする撥水性ガラスコート膜の製造方法。

【請求項3】酸化珪素を主成分とするガラスの前駆体であるメトキシシラン化合物またはエトキシシラン化合物、フッ化炭素鎖を有するメトキシシランまたはエトキシシラン化合物、水、及び酸性触媒を溶解したフルオロアルコール溶液とを基材表面に塗布する工程と、前記基材を乾燥した後焼成する工程を有することを特徴とする撥水性ガラスコート膜の製造方法。

【請求項4】酸化珪素を主成分とするガラスの前駆体であるメトキシシラン化合物またはエトキシシラン化合物、フッ化炭素鎖を含むメトキシシランまたはエトキシシラン化合物、フッ化炭素鎖を有する界面活性剤、水、及び酸性触媒を溶解した溶剤を基材表面に塗布する工程と、前記基材を乾燥後焼成する工程を有することを特徴とする撥水性ガラスコート膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス並みの透明性と、フッ素樹脂並の撥水・撥油性を併せ持つ撥水性ガラスコート膜とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の撥水性ガラスコート膜の製造方法は、例えば、東京都立工業技術センター研究報告第22号(1993年)に記されている。テトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ：以下TEOSと略記する)、フルオロアルキルトリメトキシシラン $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ：以下FMOSと略記する)、水、塩酸、およびエタノールからなるコート液を作製する。このコート液内では、TEOSとFMOSは徐々に加水分解して、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OH})_3$ となる(図2上)。

【0003】加水分解された化合物の一部は脱水重合反応をする。そして、基材をコート液に浸漬した後0.2mm/s以下の速度で引き上げて基材表面にコート液を塗布す

る(ディッピング法)。その後、基材を乾燥してから、400℃で焼成することにより、図2で示されるような撥水性ガラスコート膜が形成される(図2下)。ここで、シリカネットワークがガラスの特性、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}$ が撥水・撥油性特性をコート膜に与えている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来法で作製された撥水性ガラスコート膜は、耐摩耗性に優れ、フッ素樹脂よりも耐熱性が高いコート膜である。しかし、従来法で使われているコート液は基材表面との濡れ性が悪いため、基材の引き上げ速度が0.2mm/s以下である必要があった。このため、大きな基材表面上への撥水性ガラスコート膜の塗布には時間がかかりすぎ、膜の量産化においてはコート処理費用の増大につながるという問題があった。

【0005】そこで、本発明は、1mm/s以上ディッピング速度でも、基材に均一なコート膜が形成可能な方法、および、本発明の方法により作製された撥水性ガラスコート膜を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは、従来の方法で作製されたコート液が基材に対して濡れにくい原因を解明し、濡れ性を向上させるための方法を突きとめた。その結果、従来法よりも大きな引き上げ速度でもコート液を基材に塗布することが可能となった。

【0007】すなわち、従来のコート液中には加水分解されたFMOS( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_3$ )の一部が、脱水重合反応をせずに存在し、これがコート液中に浸漬された基材表面に吸着して基材表面を撥水性にする(図3)。撥水性基材はエタノールをはじくため、この基材とコート液との塗れ性が悪くなる。基材をコート液から高速で引き上げると基材表面は多量のコート液が付着し液膜が形成される(図4(a))。基材とコート液との塗れ性が良い場合は、液膜は均一に蒸発してコート膜が形成される。

【0008】これに対して、コート液と基材の濡れ性が悪い場合、コート液は基材上で凝集し、不均一なコート膜が形成されてしまう(図4(b))。従って、コート液と基材との濡れ性を良くするためには、コート液の表面張力を下げるか、もしくは、コート液中で基材表面が撥水性にならないようにすればよい。

【0009】以上の知見をもとに、本発明の撥水性ガラスコート膜の製造方法は、酸化珪素を主成分とするガラスの前駆体であるメトキシシラン化合物またはエトキシシラン化合物、フッ化炭素鎖を含むメトキシシランまたはエトキシシラン化合物、水及び酸性触媒を表面張力がエタノールよりも低いフルオロアルコール溶液に溶かし、低表面張力のコート液を作製し、これを基材表面に塗布した後、この基材を乾燥焼成することで、上述の課題を効果的に解決するに至った。

【0010】また、本発明の撥水性ガラスコート膜の製造方法は、酸化珪素を主成分とするガラスの前駆体であるメトキシシラン化合物またはエトキシシラン化合物、フッ化炭素鎖を含むメトキシシランまたはエトキシシラン化合物、水、及び酸性触媒を溶解した有機溶剤にフッ素系界面活性剤を添加することによりコート液の表面張力を低くし、このコート液を基材表面に塗布した後、この基材を乾燥焼成することでも上述の課題を効果的に解決する。

【0011】また、本発明の撥水性ガラスコート膜の製造方法では、FMOSの代わりに、表面が撥水性のシリコン微粒子をコート液に入れたものを用いる。撥水性の微粒子は基材表面に吸着しにくいため、コート液内に浸漬された基材表面に吸着することがなく、基材の親水性は維持される。その結果、コート液と基材との濡れ性は従来のコート液に比べて高くなる。

【0012】本発明の具体的な撥水ガラスコート膜の製造方法は、直径が100nm以下の酸化シリコンを主成分とする微粒子をフッ化炭素鎖を含むメトキシシランまたはエトキシシラン化合物、水、及び酸性触媒を溶解した有機溶剤中に浸漬反応させて微粒子表面にフッ化炭素鎖を含む化合物を固定する工程、前記有機溶剤、水及び酸性触媒を蒸発除去する工程、前記微粒子を焼成する工程、そしてこの微粒子を酸化珪素を主成分とするガラスの前駆体であるメトキシシラン化合物またはエトキシシラン化合物、水、及び酸性触媒を溶解したアルコール溶液に溶解してコート液を作製する工程、前記コート液を基材表面に塗布する工程、そして前記基材を乾燥焼成する工程からなる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明の実施例を示す。

【0014】（実施例1）以下の2種類の液A、Bを用意した。

【0015】A液

2,2,2-トリフルオロエタノール	100 ml
TEOS	50 ml
FMOS	8 ml
B液	
2,2,2-トリフルオロエタノール	100 ml
水	14 ml
塩酸	0.8 ml

A液を300mlのビーカーに入れ、スターラで攪拌しながらB液を少しずつ滴下する。滴下後、1時間攪拌する。その後、厚さ1mm、大きさ5cm角のガラス板を板面が液面に対して垂直になるようにゆっくり液に浸漬する。その後、基材を1mm/sの速度で引き上げた。そして、基材を室温で1時間乾燥後、100℃で10分、300℃で30分焼成した。このようにして作製されたガラスコート膜は、ガラス表面に均一なコート膜となった。

【0016】なお、本実施例においては、フルオロアルコールとして2,2,2-トリフルオロエタノールを用いたが、これに限る必要はなく、例えば、アルコールのアルキル基のHの一部をFに置き換えたもので、TEOSや水を溶解するものを用いることも可能である。

【0017】（実施例2）以下の2種類の液A、Bを用意した。

【0018】フッ素系界面活性剤として(化1)で示されるものを用いた。

【0019】

【化1】



【0020】A液

エタノール	70 ml
TEOS	90 ml
FMOS	13 ml
フッ素系界面活性剤	2 ml
B液	
2,2,2-トリフルオロエタノール	70 ml
水	25 ml
塩酸	1.5 ml
フッ素系界面活性剤	2 ml

A液を300mlのビーカーに入れ、スターラで攪拌しながらB液を少しずつ滴下する。滴下後、1時間攪拌する。その後、厚さ1mm、大きさ5cm角のガラス板を板面が液面に対して垂直になるようにゆっくり液に浸漬する。その後、基材を1mm/sの速度で引き上げた。そして、基材を室温で1時間乾燥後、100℃で10分、300℃で30分焼成した。このようにして作製されたガラスコート膜は、ガラス表面に均一なコート膜となった。

【0021】なお、本実施例においては、フッ素系界面活性剤として化1で示したものを用いたが、これに限る必要はなく、例えば、 $\text{R1R2N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ や $-(\text{CH}_2\text{CH})_n\text{COOCH}_2\text{R1}$ （ここで、R1は、アルキル基のHの一部または全部をFで置き換えたもの、R2は、 $\text{O}$ または $\text{SO}_2$ 、 $n=5\sim 10$ ）など、フッ化炭素鎖を有する界面活性剤を用いることが可能である。

【0022】（実施例3）200mlのビーカーに粒径20～40nmの酸化シリコン微粒子1gと100mlのエタノールを入れ、スターラで攪拌しながらFMOSを10ml滴下した後、3 vol%の塩酸2mlを滴下し、20時間攪拌して反応させる。次に、水流ポンプを用いて溶剤を蒸発させた後、100℃で1時間乾燥する。次に、ビーカーにエタノール100ml、TEOSを30ml入れ、スターラで攪拌しながら、3 vol%の塩酸10mlを滴下し、その後、1時間攪拌する。その後、厚さ1mm、大きさ5cm角のガラス板を板面が液面に対して垂直になるようにゆっくり液に浸漬する。その後、基材を1mm/sの速度で引き上げた。そして、基材を室温で1時間乾燥後、100℃で10分、300℃で30分焼成した。

【0023】このようにして作製されたガラスコート膜

は、ガラス表面に均一なコート膜となった。

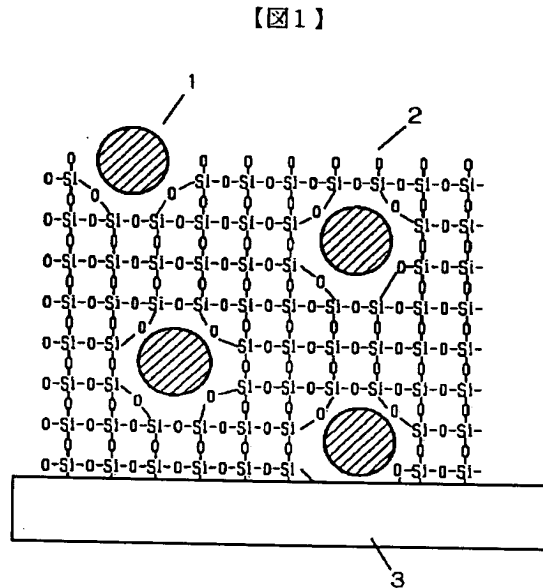
【0024】

【発明の効果】以上、本発明において用いたコート液は、基材との間の濡れ性が従来法のものよりも高いため、引き上げ速度が1mm/sでも基材に均一にコートされる。従来法においては、大きな基材への塗布には長時間かかることにより、塗布中の雰囲気湿度と温度変化、基材への振動が、コート膜の膜厚や膜特性の面内ばらつきに大きく影響を与えるおそれがあった。本発明の方法を用いれば、大きな基材にも短時間でコート膜を塗布可能となるので、コーティング中における環境変化の影響を受けにくく、再現性良く、基材上に均一なコート膜を作製することができる。

【0025】なお、本発明の実施例においては、コート液はディッピング法により基材に塗布されたが、これに限る必要はなく、例えばスピコート法、噴霧法などによっても塗布可能であることはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の撥水性ガラスコート膜の模式図



【図2】従来法の撥水性ガラスコート膜の製造方法と構造の模式図

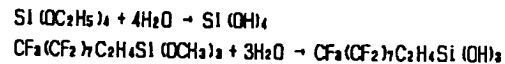
【図3】従来方法のコート液中で、加水分解したFMOSが基材表面に吸着した状態を示す模式図

【図4】従来法のコート液を用いて、基材を高速で引き上げた場合の、基材表面上でのコート液の振る舞いを示した模式図

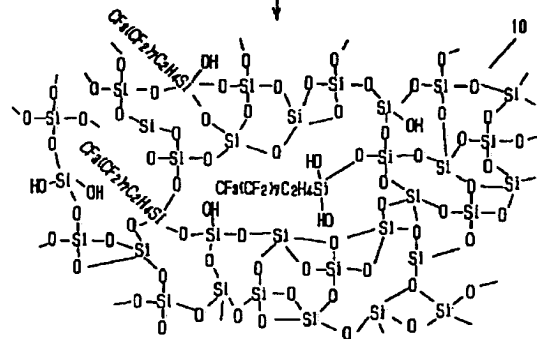
【符号の説明】

- 1 表面が撥水性の酸化シリコンを主成分とする微粒子
- 2 シリカネットワーク
- 3 基材
- 10 シリカネットワーク
- 11 基材
- 12 基材に吸着した加水分解されたFMOS
- 13 液膜
- 14 容器
- 15 コート液
- 16 基材にはじかれて凝集したコート液

【図2】



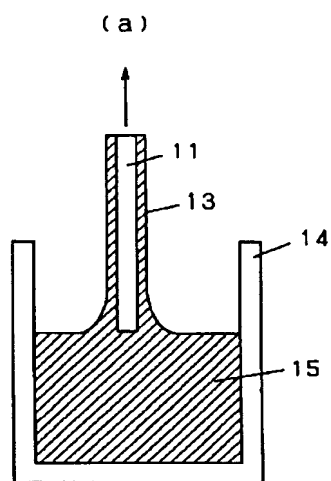
基材にコート焼成後



【図3】



【図4】



(b)

